ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 AOUT 1907,

PRÉSIDENCE DE M. A. CHAUVEAU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Présentation du Tome XIII des* Annales de l'Observatoire de Bordeaux, par M. **Lœwy**.

M. Lœwy présente à l'Académie, au nom de M. Luc Picart, le 13ᵉ Volume des *Annales de l'Observatoire de Bordeaux*. Il fait remarquer que le nouveau Directeur de cet établissement semble vouloir continuer la très louable coutume, établie par son prédécesseur, de publier sans retard les recherches dues à l'activité des astronomes de Bordeaux. Grâce à cette mesure, les observations effectuées ne restent pas stérilement ensevelies dans les registres, ce qui arrive malheureusement trop souvent, et deviennent immédiatement accessibles aux applications pour lesquelles elles sont destinées; en procédant ainsi on parvient aussi à leur donner plus sûrement l'exactitude qu'on désire atteindre. En effet, la réduction et la discussion, qui précèdent forcément la publication, permettent seules de se rendre véritablement compte du degré d'approximation réalisé et de perfectionner au fur et à mesure, s'il est nécessaire, les méthodes utilisées. Les matériaux de ce 13ᵉ Volume se composent encore d'une série de travaux dont l'édition a été préparée en partie par M. Rayet, dans la dernière année de sa direction.

Le Volume est précédé d'une Notice de M. Stéphan, sur la vie et la carrière de M. Rayet, fondateur de l'Observatoire de Floirac, et des divers discours prononcés aux obsèques de ce savant. Les deux premiers Chapitres de ces Annales exposent les différentes catégories d'études accomplies pendant l'éclipse totale de Soleil du 30 août 1905, à Burgos, par MM. Rayet

et Courty, et font connaître en même temps les diverses expériences, notamment celles concernant l'actinométrie, tentées à Bordeaux, en ballon, par M. Esclangon, à l'occasion de ce phénomène. On trouve ensuite les observations méridiennes, régulièrement poursuivies pendant les années 1899-1900, ayant pour but la détermination des coordonnées équatoriales d'un certain nombre d'étoiles de 8e et 9e grandeur destinées à servir de repères pour la réduction des clichés obtenus à Bordeaux en vue de la construction du *Catalogue photographique du Ciel*. Ces astres ont été choisis de manière que leurs images se trouvent également distribuées à la surface des plaques sensibles.

La région de l'espace dont l'exploration a été dévolue à l'Observatoire de Bordeaux embrasse la zone comprise entre $+10°$ et $+18°$. La partie du travail renfermée dans ce 13e Volume est relative à la région du Ciel comprise entre $+14°$ et $+18°$. Pour entourer cette recherche de toutes les garanties de précision, chacun des repères a été observé deux fois, une fois dans la position directe et une seconde fois dans la position inverse de l'instrument, et, conformément aux décisions de la Conférence internationale de 1896, les réductions ont été basées sur les coordonnées des étoiles fondamentales du Catalogue de M. Newcomb. De sorte que les résultats déduits des 6500 observations effectuées pendant les deux années 1899 et 1900 reposent sur des données modernes et homogènes.

Ce Volume contient enfin un nombre notable de positions équatoriales de planètes et de comètes, ainsi que les belles séries d'observations météorologiques, systématiquement poursuivies depuis la création de cet Observatoire, et obtenues durant cette dernière période.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxyde d'éthylène biméthylé symétrique*

$$H^3C - \underset{\diagdown \; O \; \diagup}{CH - CH} - CH^3.$$

Note de M. **Louis Henry.**

De tous les dérivés de *méthylation* de l'oxyde d'éthylène $\underset{\diagdown \; O \; \diagup}{H^2C - CH^2}$, le plus intéressant à considérer, au point de vue de leurs relations avec les

composés magnésiens, est le dérivé *biméthylé symétrique*

$$H^3C - CH - CH - CH^3, \quad (\text{pont } O \text{ entre les deux } CH)$$

ou l'oxyde de butylène bisecondaire (éb. 56°). C'est que, dans cet oxyde butylénique, la question de la nature de ces relations se pose, à la fois, complète et de la façon la plus simple.

Il s'agit de savoir si cet oxyde se comporte, vis-à-vis des réactifs magnésiens, comme l'oxyde d'éthylène lui-même, ou bien s'il subit au préalable une *isomérisation*.

C'est le méthylbromure de magnésium $H^3C.Mg.Br$ qui a été mis en réaction. Je m'en servirai ici pour fixer les idées.

Dans le premier cas, si, comme avec l'oxyde d'éthylène, il y a simplement addition, on doit obtenir, comme produit final de la réaction, un alcool *secondaire* en C^5, le méthylisopropyl-carbinol

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix} \!\!> CH - CH(OH) - CH^3 \qquad (\text{éb. } 112°).$$

Si, au contraire, l'oxyde en C^4 s'isomérise, il ne peut former virtuellement qu'une *cétone*, la cétone *méthyléthylique* $H^3C - CO - CH^2 - CH^3$, et ainsi aboutit, finalement, à un alcool *tertiaire* en C^5 également, le diméthyléthyl-carbinol

$$(H^3C)^2 = \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - CH^2 - CH^3 \qquad (\text{éb. } 102°\text{-}103°).$$

On voit immédiatement combien l'alcool obtenu doit être facile à identifier.

La réaction en elle-même a été réalisée à l'aide de 7g d'oxyde de butylène. J'en ferai connaître ailleurs le détail, je dirai simplement ici que cette opération se passe dans d'excellentes conditions et que le rendement en est des plus satisfaisants. Quant à l'alcool formé, c'est *exclusivement* l'alcool *tertiaire*, le *diméthyléthyl-carbinol* $(H^3C)^2 = \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - CH^2 - CH^3$. Lors de la première distillation du produit formé le thermomètre atteint, à la fin, seulement 105°, température qu'il ne dépasse pas. Déjà à froid avec l'acide HClaq, fumant, cet alcool se transforme rapidement en son chlorure $(H^3C)^2 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}} - CH^2 - CH^3$, bouillant, sous la pression ordinaire, à 85°-86°.

L'oxyde de butylène $H^3C - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH} - CH^3$ a donc fourni, avec le méthyl-bromure de magnésium $H^3C.Mg.Br$, le même composé alcoolique qu'aurait fourni, dans les mêmes conditions, la *cétone* méthyléthylique $H^3C - CO - CH^2 - CH^3$, son isomère. On est autorisé à admettre que, de même que le glycol butylénique $H^3C - CH(OH) - CH(OH) - CH^3$ bisecondaire, chauffé avec l'acide sulfurique étendu, s'isomérise en cétone $H^3C - CO - CH^2 - CH^3$, l'oxyde correspondant $H^3C - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH} - CH^3$ subit une transformation du même genre, en présence du réactif magnésien.

Je pourrai faire connaître prochainement comment se comporte le dérivé monométhylé de l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène

$$H^3C - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH^2},$$

avec les réactifs organomagnésiens.

C'est le dernier des cas à considérer. Il est en ce moment à l'étude dans mon laboratoire, par les soins de mon assistant, M. de Wael. Mais le problème qu'il formule est moins aisé à résoudre que celui des dérivés *polyméthylés*. Il sera alors possible, mieux qu'à présent, de s'orienter dans l'isomération que l'on peut admettre dans ces composés, à certain moment de leur réaction.

La question générale des relations des dérivés de l'oxyde d'éthylène avec les composés organomagnésiens aura été ainsi examinée dans la presque totalité de ses cas particuliers, tant dans le groupe aliphatique que dans le groupe aromatique et vis-à-vis de composés magnésiens appartenant à ces deux séries fondamentales. Ce n'est pas le moment ni le lieu de faire l'historique de cette grande question. Je tiens toutefois à signaler dès à présent les remarquables travaux publiés ou entrepris sur cet objet par MM. Tiffeneau et Fourneau, seuls ou en collaboration.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. *H.-C. Vogel*, Correspondant pour la Section d'Astronomie.

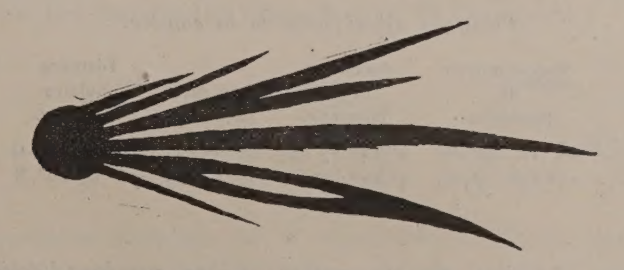
M. **Edward-C. Pickering**, élu Correspondant pour la Section d'Astronomie, adresse des remercîments à l'Académie.

ASTRONOMIE. — *Sur la comète* 1907 *d*. Note (¹) de M. **Ernest Esclangon**. (Extrait.)

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie quelques observations de la comète 1907 *d* faites au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux dans les matinées du 1ᵉʳ et du 4 août.

Le 1ᵉʳ août, le ciel était d'une grande pureté et la comète était très aisément visible à l'œil nu, à droite et au-dessus d'Aldébaran. Au grand équatorial, j'ai pu distinguer de nombreux détails de structure. Le noyau était très brillant et apparaissait comme une étoile de grandeur 5,5 entourée d'une *nébulosité intense* et sensiblement circulaire constituant la *tête* de la comète. Bien qu'au moment de l'observation la comète fût encore assez bas sur l'horizon, le noyau était dépourvu de toute scintillation; il faudrait en conclure que le noyau possédait un diamètre réel sensible correspondant, à la correction de diffraction près, au diamètre apparent de l'image qui était d'environ 8″ (²).

La tête de la comète était constituée par une nébulosité très dense autour du noyau; son diamètre apparent était d'environ 5′. Cette nébulosité n'était pas disposée



symétriquement par rapport au noyau. A partir de ce dernier et du côté opposé par

(¹) Reçue dans la séance du 12 août 1907.

(²) A l'époque de l'observation, la comète était à la distance 0,82 environ de la Terre, le demi-axe de l'orbite terrestre étant pris comme unité; à cette distance, 1′ correspond à 3 fois le diamètre de la Terre environ, de sorte que le diamètre de la nébulosité formant la tête avait un diamètre égal à plus de 13 fois le diamètre terrestre.

rapport à la queue, la nébulosité s'irradiait en éventail sous la forme d'aigrettes très vives et très serrées embrassant dans leur ensemble un angle d'environ 90°.

La nébulosité constituant la queue est très allongée mais peu brillante relativement à celle de la tête. Il y a une sorte de discontinuité entre ces deux nébulosités et l'on pourrait presque regarder comme un véritable noyau la nébulosité sensiblement circulaire et brillante de la tête qui renferme le noyau proprement dit. La queue se ramifie en plusieurs rayons larges issus de la tête même et constituant, en quelque sorte, autant de queues indépendantes au nombre de 7. La figure schématique ci-contre montre cette disposition. Les ramifications extrêmes sont beaucoup plus courtes que les ramifications médianes.

Voici maintenant les positions obtenues pour la comète :

Observations de la comète.

Dates 1907.	Étoiles.	Temps sidéral de Bordeaux.	Δα.	ΔP.	Nombre de comparaisons.
Juillet 31....	*a*	22h44m34s,89	— 0m56s,72	— 0′53″,55	28 : 8
Août 3......	*b*	23h25m13s,89	+ 1m15s,33	— 6′24″,81	40 : 10

Positions moyennes des étoiles de comparaison pour 1907,0.

Étoiles.	Autorités.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Distance polaire moyenne.	Réduction au jour.
a	A.G. Berlin A n° 1200	4h25m13s,89	+ 0s,29	74° 0′27″,7	+ 0″,9
b	A.G. Berlin A n° 1353	4h51m25s,98	+ 0s,22	73°24′41″,0	+ 1″,2

Positions apparentes de la comète.

Dates.	Temps moyen de Bordeaux.	Ascension droite moyenne.	Log. fact. parallaxe.	Distance polaire moyenne.	Log. fact. parallaxe.
Juillet 31 ...	14h10m24s,64	4h24m17s,45	— 1,641	73°59′34″,9	— 0,768
Août 3......	14h39m 9s,25	4h52m41s,50	— 1,639	73°18′16″,8	— 0,758

ASTRONOMIE. — *Résultats des observations faites, pendant l'éclipse totale de Soleil du 30 août 1905, à Cistierna (Espagne).* Note (¹) de MM. A. **Lebeuf** et **P. Chofardet**, communiquée par M. Lœwy.

La mission du Bureau des Longitudes à Cistierna (Espagne), pour l'observation de l'éclipse totale de Soleil du 30 août 1905, comprenant

(¹) Reçue dans la séance du 12 août 1907.

MM. Puiseux, Hamy, Baillaud, Le Morvan (de l'Observatoire de Paris); A. Lebeuf, P. Chofardet (de l'Observatoire de Besançon), avait à remplir un programme très complet, tant pour l'Astronomie physique que pour l'Astronomie de position. Le mauvais temps a fait échouer toutes les observations de la totalité; mais il a été possible de faire, à travers nuages, l'observation des premier et quatrième contacts, ainsi que des mesures de la corde commune aux deux disques.

Voici le résumé sommaire des résultats obtenus :

Les instruments avaient été installés au sud du village, dans une propriété close, choisie par M. Puiseux dans un voyage préliminaire.

Les coordonnées du pilier de l'instrument méridien (cercle de Rigaud, n° 2) sont :

Longitude Madrid-Cistierna	+	$5^m 45^s,0$
Longitude Paris-Cistierna	+	$29^m 51^s,1$
Latitude géographique	+	$42° 47' 47'',9$
Latitude géocentrique	+	$42° 36' 19'',5$
Altitude		920^m

La longitude a été déduite de six séances d'échanges de signaux, les 21, 23, 26, 28, 29 et 31 août, enregistrés respectivement au chronographe Hipp à l'Observatoire de Madrid, au chronographe Fénon à la station de Cistierna.

La latitude résulte de trois séries.

Les contacts ont été observés à l'équatorial Secrétan (ouverture 108^{mm}, gross. 30), par M. Lebeuf; avec une lunette de campagne (gross. 6), par M. Chofardet. Les résultats en temps moyen de Paris sont :

	A. L.			P. C.		
	O.	C.	O — C.	O.	C.	O — C.
	h m s	h m s	s	h m s	h m s	s
1er contact.....	23.52.57,7	23.53.11,4	—13,7	23.53. 3,7	23.53.11,4	— 7,7
4e contact.....	2.33.33,4	2.33.54,9	—21,5	2.33.31,4	2.33.54,9	—23,5

Avec l'équatorial Secrétan, M. P. Chofardet a effectué 101 mesures de la corde commune : 49 avant la totalité, 52 après. 2 ont été écartées.

La discussion de ces observations, faite conformément à la méthode employée pour l'éclipse de 1900 (*Mémoires de l'Académie des Sciences et BellesLettres de Montpellier,* 1902), a donné les résultats suivants :

$$\delta R = +1'',08 - 1,15\,\delta r \qquad -0,06\,\delta P$$
$$\delta(\alpha_\odot - \alpha_☾) = -2'',13 + 0,12\,\delta r + 0,05(\beta_\odot - \beta_☾) \; +0,14\,\delta P$$

R, *r*, rayons de la Lune et du Soleil (*Connaissance des Temps,* 1905, p. 782);

$\alpha_\odot - \alpha_☾$, $\beta_\odot - \beta_☾$, différences des coordonnées écliptiques des deux astres; P, parallaxe de la Lune.

L'observation des contacts a donné pour les mêmes éléments :

$$\left.\begin{aligned}\delta R &= -1'',85 - 1,00\,\delta r + 0,01\,\delta(\beta_\odot - \beta_☾) - 0,20\,\delta P \\ \delta(\alpha_\odot - \alpha_☾) &= -7,23 \qquad\qquad + 0,05\,\delta(\beta_\odot - \beta_☾) + 0,11\,\delta P\end{aligned}\right\}\text{A. L.}$$

$$\left.\begin{aligned}\delta R &= -3,50 - 1,00\,\delta r + 0,01\,\delta(\beta_\odot - \beta_☾) - 0,22\,\delta P \\ \delta(\alpha_\odot - \alpha_☾) &= -6,49 \qquad\qquad + 0,05\,\delta(\beta_\odot - \beta_☾) + 0,11\,\delta P\end{aligned}\right\}\text{P. C.}$$

Il est intéressant de comparer les différences O — C des contacts dans les différentes missions, d'après les résultats publiés aux *Comptes rendus*, 1905 et 1906, et de remarquer l'accord entre ces nombres. On a

		1er contact. O — C.	4e contact. O — C.
MM. Stephan, Borrelly	Guelma	$-12^s,9$	$-23^s,6$
André, Guillaume	Roquetas	$-14,4$	$-23,5$
A. Lebeuf, P. Chofardet	Cistierna	$-13,7$ $-7,7$	$-21,5$ $-23,5$

Les observations de Guelma et de Roquetas sont faites par projection; celles de Cistierna, directement.

L'état de l'atmosphère n'a permis de faire aucune observation caractéristique en Météorologie. On a noté le vent de l'éclipse, NW, 40 minutes avant la totalité.

La variation barométrique a été très faible, presque insensible.

Celle du thermomètre de 3°,4 environ. Nuages très épais pendant la totalité, avec quelques gouttes d'eau et légère pluie après.

L'exposé détaillé des résultats sera fait dans le Rapport adressé au Bureau des Longitudes.

PHYSIQUE. — *Sur les variations des bandes d'absorption des cristaux de parisite et de tysonite dans un champ magnétique, à la température de l'air liquide.* Note de M. **Jean Becquerel.**

Certains cristaux naturels possèdent, comme on le sait, des bandes d'absorption variables sous l'action d'un champ magnétique ([1]). Ce phénomène est d'autant moins net que les bandes sont plus larges et plus floues et je n'avais jusqu'à présent réussi à l'observer qu'avec le xénotime et la tysonite.

J'ai établi d'autre part que les changements de température modifient la largeur des bandes, l'amortissement moyen de la vibration des électrons absorbants étant proportionnel à la racine carrée de la température absolue ([2]). Aux très basses températures les bandes deviennent plus nettes, certaines bandes complexes se résolvent en composantes et beaucoup de bandes nouvelles apparaissent. De plus dans le xénotime et la tysonite les variations de fréquence des vibrations sous l'action d'un champ magnétique ont paru indépendantes de la température : il y a donc avantage pour l'étude des changements magnétiques des bandes des corps solides à plonger ces corps dans l'air liquide.

J'ai étudié dans ces conditions les propriétés magnéto-optiques de la *parisite* (provenant de Muso, Colombie) qu'il était intéressant de rapprocher des propriétés de la tysonite. La parisite renferme, en effet, à l'état de fluocarbonates les corps du groupe du didyme, que la tysonite contient à l'état de fluorures; les deux cristaux possèdent le spectre très caractéristique du didyme, les groupes de bandes situés dans les mêmes régions ayant une même physionomie d'ensemble, mais présentant dans le détail des différences notables. Je me suis donc proposé de comparer ces deux cristaux au point de vue des phénomènes magnéto-optiques.

Le dispositif employé a été le suivant : la lame cristalline normale à l'axe, de 1^{mm} d'épaisseur, est plongée dans l'air liquide à l'intérieur d'un tube à enceinte de vide possédant une partie rétrécie (7^{mm}) que l'on place entre les pôles d'un électro-aimant Weiss : le champ peut atteindre ainsi 15000 gauss entre les pôles percés. Un

---

([1]) *Le Radium,* t. IV, p. 49 et 107, février et mars 1907.
([2]) *Comptes rendus,* 25 février, 23 mars, 13 mai, 17 juin 1907.

faisceau intense issu d'une lampe à arc et parallèle aux lignes de force du champ traverse la lame parallèlement à l'axe optique; le spectre est examiné ou photographié dans un spectrographe à réseau de Rowland. Un rhomboèdre de spath placé devant la fente, et précédé d'une lame quart d'onde, permet d'obtenir juxtaposés les spectres d'absorption de deux vibrations circulaires de sens opposés.

Si l'on inverse plusieurs fois de suite le sens du champ, on voit les bandes sensibles se balancer, les bandes des deux spectres juxtaposés se déplaçant dans des sens contraires. L'observation est facile, mais la mesure précise des décalages est parfois impossible à cause de l'incertitude sur la position du milieu des bandes floues ou à peine visibles.

Le Tableau suivant résume les observations relatives à la parisite et à la tysonite, les déplacements étant rapportés à un champ de 15000 gauss. Chaque nombre résulte de la moyenne de 10 mesures effectuées sur des clichés, sauf pour les bandes du rouge qui ont été observées directement avec un oculaire à réticule. Il ne faut pas considérer comme exacts les chiffres correspondant aux millièmes de $\mu\mu$, et les nombres qui se rapportent aux bandes très floues ou très peu sensibles donnent seulement l'ordre de grandeur du phénomène.

Parisite

λ.		$\Delta\lambda$ (R = 15000 gauss).	Rapport de la charge à la masse $\frac{e}{m} = 2\pi v \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \frac{1}{R}$.
674,6			
673,5	faibles, floues	$\mu\mu$ 0,09 environ	$-\ 2,50.10^{7}$
672,3			
624,69		0,06 environ	$-\ 1,90.10^{7}$
623,96	faibles, assez fines	0,114	$-\ 3,68.10^{7}$
623,27		0,077	$-\ 2,43.10^{7}$
568,5	extrêmement faible	ordre de grandeur : 0,1	$+\ 3,90.10^{7}$
525,6	très faible	0,06 environ	$-\ 2,70.10^{7}$
523,1	forte, assez large	0,027	$+\ 1,24.10^{7}$
522,0	très forte, large	0,018	$+\ 0,83.10^{7}$
520,8	très forte, large	0,037	$-\ 1,71.10^{7}$
518,6	forte, large	0,037	$+\ 1,73.10^{7}$
509,57	assez forte	0,239	$+11,56.10^{7}$
474,7	extrêmement faible	0,04 environ	$-\ 2,20.10^{7}$
472,47	faible, fine	0,042	$+\ 2,37.10^{7}$
427,48	forte	0,02	$-\ 1,38.10^{7}$

Tysonite.

λ.		Δλ (R = 15000 gauss).	Rapport de la charge à la masse $\frac{e}{m} = 2\pi V \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \frac{1}{R}$.
		μμ	
676,1	assez forte	0,041	− 1,13.10^7
674,0	très forte	0,086	2,38.10^7
668,3	assez forte	0,186	− 5,23.10^7
626,70	faible, fine	0,04 environ	+ 1,30.10^7
624,97	assez forte, très fine	0,327	± 10,52.10^7
624,26	faible, très fine	0,121	− 3,90.10^7
623,48	faible, très fine	0,05 environ	− 1,60.10^7
622,49	faible, fine	0,03 à 0,05 environ	+ 0,9 à 1,6.10^7
523,46	très forte, assez fine	0,054	− 2,48.10^7
522,20	forte, fine	0,014 environ	0,64.10^7
518,57	forte, assez fine	0,027 »	− 1,26.10^7
517,3	très forte, large	0,053	− 2,49.10^7
511,0	faible, floue	0,092	− 4,43.10^7
509,8	très faible, floue	0,033 environ	+ 1,60.10^7
508,72	faible, assez fine	0,099	− 4,81.10^7
507,91	forte, assez fine	0,054	− 2,63.10^7
507,35	forte, assez fine	0,109	− 5,32.10^7
506,44	faible, assez fine	0,04 environ	+ 2,00.10^7
472,14	assez forte, très fine	0,01 »	— 0,60.10^7
426,80	très forte, très fine	0,01 »	+ 0,70.10^7
425,98	forte, très fine	0,01 »	+ 0,70,10^7
399,6	assez forte, floue	0,08	− 6,30.10^7

Les résultats les plus importants de cette étude sont les suivants :

1° Dans la parisite, de même que dans les cristaux précédemment étudiés, *les vibrations circulaires absorbées de même sens ne sont pas toutes déplacées du même côté* sous l'action d'un champ magnétique. Ce résultat, qui dans les premières expériences pouvait paraître exceptionnel, se généralise donc de plus en plus, et nous sommes conduits à admettre dans ces cristaux, soit une inversion du champ magnétique à l'intérieur de certaines régions où vibreraient des électrons négatifs, soit l'existence simultanée d'électrons négatifs et d'électrons positifs. En faveur de cette dernière hypothèse on peut remarquer que l'une des bandes les plus fines de la tysonite (624$^{\mu\mu}$,97)

se dédouble dans chacun des deux spectres qui correspondent aux vibrations circulaires; elle se comporte comme si elle était due à la fois à des électrons positifs et à des électrons négatifs possédant même période et même rapport de la charge à la masse, les électrons positifs étant les plus nombreux, car la composante qui leur correspond est la plus intense.

2° Les déplacements de certaines bandes (parisite $509^{\mu\mu},57$ et tysonite $624^{\mu\mu},97$) sont considérables et correspondraient d'après la théorie de Lorentz, et en admettant que la valeur absolue de la charge soit toujours la même, à des corpuscules possédant une masse environ six fois plus faible que la masse des corpuscules cathodiques.

3° La comparaison des résultats obtenus avec la parisite et la tysonite montre que *les bandes sensibles se trouvent dans des groupes analogues*. Ainsi les groupes compris entre $505^{\mu\mu}$ et $525^{\mu\mu}$ contiennent dans chacun des deux cristaux un grand nombre de bandes sensibles; au contraire, dans les groupes extrêmement nets situés entre 560 et 590, on ne rencontre pas de bande sensible pour la tysonite et l'on ne trouve pour la parisite qu'une bande à peine perceptible.

La comparaison ne peut guère être poussée plus loin et je n'ai pu établir une correspondance entre les bandes des deux cristaux. Considérons, en effet, les bandes 517,3 de la tysonite et 518,6 de la parisite qui paraissent se correspondre étant toutes deux à l'extrémité de groupes analogues et subissant sous l'action des changements de température des déplacements sensiblement égaux; il semble naturel de les attribuer à des électrons de même espèce et l'on peut penser que les déplacements sous l'action du champ magnétique doivent être les mêmes : l'expérience montre que ces déplacements ont lieu dans le même sens et sont comparables, mais les mesures ne sont pas assez précises pour que l'on puisse affirmer si ces déplacements sont ou ne sont pas identiques. D'autre part, le groupe orangé de la tysonite et le groupe vert de la parisite contiennent chacun une bande très sensible dont on ne retrouve pas l'analogue dans le groupe correspondant de l'autre cristal.

En résumé, les propriétés magnéto-optiques de ces deux cristaux de même famille présentent de grandes ressemblances dans l'ensemble, mais aussi de notables différences dans le détail des phénomènes.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le mouvement de l'électricité sans liaisons ni forces extérieures.* Note de M. T. **Levi-Civita**, transmise par M. Poincaré.

Les équations fondamentales du champ électromagnétique dans le vide (ou dans des milieux tels que l'air) s'écrivent, d'après Hertz,

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} A\dfrac{dX}{dt} = \dfrac{dM}{dz} - \dfrac{dN}{dy} - 4\pi A u, \\ A\dfrac{dY}{dt} = \dfrac{dN}{dx} - \dfrac{dL}{dz} - 4\pi A v, \\ A\dfrac{dZ}{dt} = \dfrac{dL}{dy} - \dfrac{dM}{dx} - 4\pi A w; \end{cases}$$

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} A\dfrac{dL}{dt} = \dfrac{dZ}{dy} - \dfrac{dY}{dz}, \\ A\dfrac{dM}{dt} = \dfrac{dX}{dz} - \dfrac{dZ}{dx}, \\ A\dfrac{dN}{dt} = \dfrac{dY}{dx} - \dfrac{dX}{dy}; \end{cases}$$

$$\text{(III)} \quad \frac{dX}{dx} + \frac{dY}{dy} + \frac{dZ}{dz} = 4\pi\rho;$$

$$\text{(IV)} \quad \frac{dL}{dx} + \frac{dM}{dy} + \frac{dN}{dz} = 0.$$

Dans ces équations : (X, Y, Z) représente la force électrique, (L, M, N) la force magnétique, ρ la densité électrique, (u, v, w) le courant; $A = \frac{1}{c}$ (c vitesse de la lumière); le trièdre de référence $Oxyz$ est supposé *sinistrorsum* (tandis que Maxwell et aussi M. Lorentz ont adopté la convention opposée).

Soit dS un élément de volume dans le champ. Il est occupé par une charge électrique $\rho\, dS$ et traversé par un courant dont les composantes sont $u\,dS$, $v\,dS$, $w\,dS$. Cet élément se trouve soumis à une force mécanique, définie, d'après M. Lorentz, par les trinomes

$$dS[\rho X + A(Mw - Nv)], \quad dS[\rho Y + A(Nu - Lw)], \quad dS[\rho Z + A(Lv - Mu).]$$

Supposons qu'il s'agisse d'un champ électromagnétique pur, c'est-à-dire entretenu exclusivement par le mouvement de l'électricité, sans intervention de matière pondérable, ni de liaisons entre les charges électriques, ni

d'aucune action extérieure. Alors la force dont on vient de parler est la force totale sollicitant dS. D'autre part sa masse matérielle est nulle. Il faut donc (pour ne pas violer le principe fondamental de la dynamique ordinaire : force = masse × accélération) que l'on ait en tout point du champ

$$(\mathrm{V}) \qquad \begin{cases} \rho X + A(Mw - Nv) = 0, \\ \rho Y + A(Nu - Lw) = 0, \\ \rho Z + A(Lv - Mu) = 0. \end{cases}$$

Ces équations en termes finis, jointes au système différentiel (I)-(IV), sont caractéristiques des champs électromagnétiques purs. Toute région de l'espace où elles sont vérifiées est par là même le siège d'un champ pur. On remarquera qu'elles sont au nombre de 10, précisément égal à celui des inconnues : X, Y, Z; L, M, N; ρ; u, v, w.

Une conséquence immédiate des (V) et (III) c'est que, dans un champ pur, il ne peut exister nulle part de l'électricité à l'état de repos. Si, en effet, $u = v = w = 0$, il en résulte nécessairement $\rho = 0$. On arrive à la même conclusion en cherchant à vérifier les équations (I)-(V) par des fonctions linéaires des variables indépendantes. Ces remarques peuvent donner l'impression (¹) qu'un véritable transport d'électricité sans liaisons, ni forces extérieures soit impossible. Il n'en est rien cependant, comme on peut le constater dans la solution particulière que je vais indiquer. Elle donne lieu d'espérer qu'on en trouvera d'autres, correspondant aux mouvements d'un électron isolé, et permettant ainsi d'éviter les liaisons cinématiques, qui figurent maintenant dans toute mécanique des électrons (Abraham, Lorentz, Bucherer, Langevin, Poincaré). De telles hypothèses particulières sont bien précieuses pour arriver rapidement à des prévisions concrètes avec la certitude qu'en tout cas on ne s'éloignera pas beaucoup de la réalité. Mais elles entraînent la demande : Ces liaisons tout à fait immatérielles d'où proviennent-elles? Il est évidemment à souhaiter de n'avoir pas à se poser de telles questions.

Cherchons à satisfaire à (I)-(V) en supposant que le mouvement de l'électricité soit rectiligne, que le champ soit transversal par rapport à la direction du mouvement, les deux forces électrique et magnétique étant en outre perpendiculaires entre elles.

(¹) Voyez par exemple POINCARÉ, *Sur la dynamique de l'électron* (*Rend. del Circolo matematico di Palermo*, t. XXI, 1906).

On peut alors poser

$$u = \rho V, \quad v = w = 0; \quad Y = E, \quad Z = X = 0; \quad N = H, \quad L = M = 0,$$

et nos équations se réduisent à

$$(\text{I}') \qquad \frac{dH}{dy} + 4\pi A\rho V = 0, \qquad A\frac{dE}{dt} = \frac{dH}{dx};$$

$$(\text{II}') \qquad \frac{dE}{dz} = 0, \qquad A\frac{dH}{dt} = \frac{dE}{dx};$$

$$(\text{III}') \qquad \frac{dE}{dy} = 4\pi\rho;$$

$$(\text{IV}') \qquad \frac{dH}{dz} = 0;$$

$$(\text{V}') \qquad \rho E + AH\rho V = 0.$$

Il s'ensuit que tout doit être indépendant de z. En se bornant aux trois autres variables x, y, t, en exigeant que ρ ne s'annule pas et en éliminant ρV de la première des équations (I′) moyennant (III′) et (V′), on a le système équivalent :

$$(1) \qquad A\frac{dE}{dt} = \frac{dH}{dx}, \qquad A\frac{dH}{dt} = \frac{dE}{dx}, \qquad \frac{d}{dy}(H^2 - E^2) = 0;$$

$$(2) \qquad \frac{dE}{dy} = 4\pi\rho, \qquad cE + HV = 0.$$

Les deux dernières équations définissent ρ et V en fonction de E et de H. Les (1) s'intègrent sans peine et donnent pour E et H les expressions générales que voici :

$$(1') \qquad \begin{cases} E = \eta(y)\varphi(x - ct) + \dfrac{1}{\eta(y)}\psi(x + ct), \\ H = -\eta(y)\varphi(x - ct) + \dfrac{2}{\eta(y)}\psi(x + ct), \end{cases}$$

η, φ, ψ désignant des fonctions arbitraires des arguments indiqués.

En prenant $\psi = 0$, on a affaire à des ondes planes (non homogènes, en général) se propageant avec la vitesse c dans la direction positive de l'axe des abscisses. Les équations (2) donnent alors

$$\rho = \frac{\eta'(y)}{4\pi}\varphi(x - ct), \qquad V = c.$$

Dès que η dépend effectivement de y, ρ n'est pas nul; d'autre part ρV mesure le courant. C'est donc de l'électricité, qui se meut avec la vitesse de

la lumière. Les trajectoires des particules ne sont que les rayons (normales aux surfaces d'onde).

Pour $\eta = \text{const.}$, $\rho = 0$, et l'on retrouve les ondes de l'éther, envisagées ordinairement. A ce point de vue la théorie ondulatoire se présente comme un cas particulier, ou, si l'on veut, comme un cas limite de la théorie de l'émission.

PHYSIQUE. — *Sur quelques modifications qui produisent le dédoublement de la courbe de désactivation de la radioactivité induite.* Note (1) de MM. **Ed. Sarasin** et **Th. Tommasina**, présentée par M. Becquerel.

Poursuivant l'étude de la radioactivité induite, nous avons déjà signalé quelques faits nouveaux, entre autres l'existence d'une inégalité de la dispersion électrique provoquée par cette radioactivité, de façon que chaque corps, activé avec charge, a deux courbes de désactivation, dont celle des décharges positives est toujours la plus élevée pour les conducteurs métalliques nus, tandis que, pour les conducteurs recouverts d'une couche isolante, c'est la courbe des décharges négatives qui est la plus élevée.

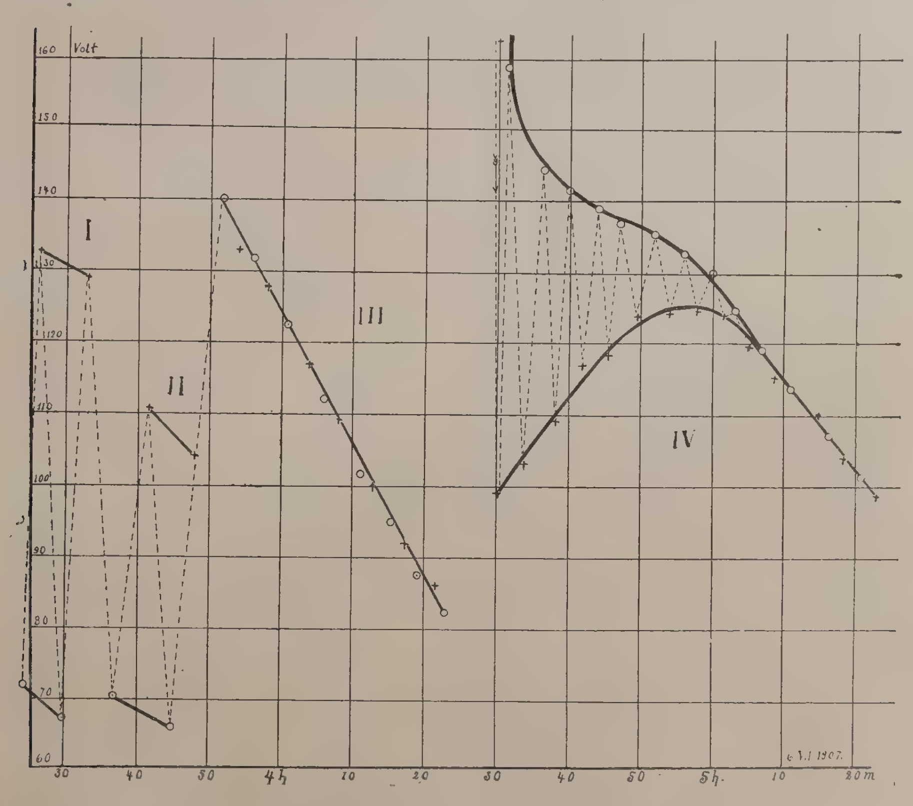
Nous avons entrepris de nouvelles recherches pour découvrir la cause de ce phénomène.

Au lieu d'opérer dans l'air libre, où l'activation obtenue est toujours très faible, nous avons, cette fois, utilisé un volume d'air limité, rendu riche en émanation par la présence d'un sel de radium. Il nous a été possible, par là, de réduire de beaucoup les dimensions des conducteurs à activer, concentrant ainsi l'énergie de l'action sur des surfaces plus petites. En outre, tandis qu'à l'air libre il nous fallait faire agir toujours la charge électrique, nous avons pu, actuellement, faire des expériences de contrôle en activant les mêmes conducteurs sans aucune charge, la richesse en émanation fournissant une radioactivité induite d'intensité suffisante.

Ces expériences de contrôle, avec des activations sans charge électrique, nous permirent de constater que dans ce cas l'on a encore les deux courbes, si l'on interpose un écran en toile métallique, mais que les fils métalliques recouverts d'une gaine isolante ne produisent plus l'effet en sens contraire, mentionné plus haut. Il semble donc que cet effet doive être attribué à une *action spéciale de la charge négative qui ferait pénétrer les électrons dans la couche diélectrique, d'où ils se dégageraient ensuite lentement, pendant que les*

(1) Présentée dans la séance du 29 juillet 1907.

particules positives α restées à la surface agissent d'emblée avec leur activité maxima. C'est ce que montre le diagramme IV, dans lequel la courbe des décharges positives produites par les électrons commence très bas, indiquant une action faible, mais monte rapidement, au lieu de descendre dès l'origine, comme c'est le cas pour la courbe des décharges négatives produite par les particules α, ainsi que de toutes les courbes de désactivation connues. Ce diagramme a été obtenu sans aucun écran ni support.



Nous avons constaté, dès le début de ces dernières expériences, qu'un corps fortement activé sans charge aucune, par exposition dans une atmosphère riche en émanation, ne donne, sans écran ni support, qu'une seule courbe. (Voir le diagramme III.)

Dans la figure les lignes interrompues et en zigzag indiquent la marche des lectures successives de l'électromètre, qui était porté chaque fois au potentiel de 226 volts, mais alternativement de signes contraires, et les lignes pleines sont les courbes de désactivation, se rapportant chacune à un seul et même signe. La quatrième série

d'expériences, qui a donné comme résultat le diagramme IV, a été faite avec un gros fil de cuivre recouvert de caoutchouc, suffisamment rigide pour conserver la forme de spirale cylindrique, pouvant se maintenir dans l'appareil de dispersion sans support, activé avec charge et par exposition dans la cloche à radium pendant une heure. Quant aux diagrammes I et II, ils montrent l'action des écrans dans le cas d'un fil métallique nu, en spirale rigide, activé sans charge; le I avec un écran à trous de 2^{mm}, et le II avec un écran ayant des vides de 4^{mm}.

En résumé, il résulte de nos expériences :

1° *Qu'un corps quelconque radioactivé sans charge négative ne donne qu'une seule courbe de désactivation par les dispersions des deux signes ;*

2° *Qu'un conducteur nu radioactivé avec charge négative donne également une seule courbe ;*

3° *Qu'un conducteur, recouvert d'une couche isolante activée avec charge négative, donne au commencement deux courbes dont la positive d'abord très basse monte rapidement jusqu'à rejoindre presque la négative pour la suivre ensuite dans sa chute régulière, montrant la pénétration des rayons β dans la couche isolante ;*

4° *Que l'interposition d'écrans en toile métallique sur le passage de l'action dispersive produit immédiatement le dédoublement de la courbe de désactivation, la courbe positive se plaçant au-dessus, dans le cas d'un fil métallique nu, radioactivé sans charge ou avec charge, ou bien encore dans le cas d'un fil recouvert d'une couche isolante radioactivé sans charge, dessous, au contraire, lorsque ce dernier a été radioactivé sous l'action d'une charge négative.*

L'action qu'exerce l'interposition d'écrans en toile métallique semble contraire à l'hypothèse que les décharges de l'électroscope sont l'effet de l'ionisation de l'air et favorable à l'idée d'une action directe des rayons secondaires [1].

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le poids atomique du radium.* Note de Mme **Curie.**

La détermination du poids atomique du radium que j'ai publiée en 1902 [2] avait été effectuée avec 9^{cg} de chlorure de radium. De nouveaux traitements ayant fourni depuis cette époque quelques décigrammes de chlorure sensi-

(1) Nous avons beaucoup varié les expériences sur l'action des écrans. La brièveté de cette Note nous empêche d'en rendre compte.

(2) *Comptes rendus*, juillet 1902.

blement pur, j'ai entrepris un traitement de purification qui m'a permis d'obtenir 4^{dg} de chlorure de radium parfaitement pur et de recommencer la détermination du poids atomique de radium dans des conditions bien meilleures que précédemment [1].

Le traitement de purification consistait comme précédemment en un fractionnement par cristallisation dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique ou en une précipitation fractionnée par l'alcool de la solution aqueuse. Le progrès du fractionnement était contrôlé par des photographies du spectre d'étincelle obtenu avec le spectrographe qui avait jadis appartenu à Demarçay. Il est commode, en particulier, de comparer la valeur relative des raies 4554,4 du baryum et 4533,5 du radium. Ces raies, très voisines, se prêtent bien à une comparaison. La raie 4554,4 est la plus forte dans le spectre du baryum et la raie 4533,5 est une raie d'importance moyenne dans le spectre du radium.

Quand la purification a été arrêtée, la raie la plus forte du baryum était encore très faiblement visible à côté de sa voisine. Son élimination complète semblait difficile avec la quantité de matière dont je disposais. On verra plus loin que la pureté du sel était néanmoins très grande.

Une difficulté s'est présentée au courant du travail. Quand on évapore dans une capsule ou dans un verre une solution limpide de sel de radium, le sel sec obtenu n'est généralement pas complètement soluble dans l'eau, mais laisse un résidu. Je me suis assurée que ce résidu est dû en partie à la formation de sulfate de radium par suite de la présence de traces d'acide sulfurique dans les réactifs (traces qui ne peuvent être révélées au moyen de sels de baryum qu'après concentration des réactifs), et en partie à l'at-

---

(1) J'ai déjà eu l'occasion de remercier ceux qui nous ont apporté, dans les premières années de nos recherches sur les substances radioactives nouvelles, l'aide indispensable au succès de ces travaux si coûteux (Mme Curie, *Thèse de doctorat*). Qu'il me soit permis d'exprimer de même ma reconnaissance à ceux auxquels je dois actuellement, en grande partie, d'avoir pu réunir une quantité relativement importante de sel de radium. Le meilleur minerai de radium (résidu de la pechblende de Joachimsthal après extraction de l'urane) étant extrêmement demandé, le Gouvernement autrichien a consenti, sur la proposition de l'Académie de Vienne, à nous réserver le droit d'acquérir 10 tonnes de ce minerai. M. le baron E. de Rothschild a bien voulu fournir les fonds nécessaires pour cette acquisition. Enfin, les traitements relatifs à ce minerai ont été faits et continuent à se faire dans l'usine de M. Armet de Lisle qui nous rend le grand service de prendre à sa charge la totalité des frais de traitement, et qui de plus, avec la plus grande complaisance, nous autorise à faire effectuer dans son usine, à titre gracieux, les essais d'étude relatifs aux substances radioactives.

taque lente des vases par les sels de radium. J'ai donc été amenée à préparer spécialement tous les réactifs employés. L'eau a été distillée dans un alambic en platine, recueillie et conservée dans une bouteille en platine; cette eau a servi à préparer de l'acide chlorhydrique qui était également conservé dans une bouteille en platine. L'acide azotique, l'alcool, l'azotate d'argent ont été purifiés également. Il n'est pas possible de faire cristalliser le chlorure de radium en présence de l'acide chlorhydrique dans une capsule de platine, car celle-ci est franchement attaquée. Mais, en faisant cristalliser rapidement la solution limpide dans une capsule de porcelaine, on obtient des cristaux qui, après avoir été séchés, se dissolvent dans l'eau purifiée sans résidu et peuvent, par conséquent, servir pour la détermination du poids atomique.

La méthode employée pour cette détermination est la même que précédemment. Elle consiste à doser à l'état de chlorure d'argent le chlore contenu dans un poids connu de chlorure de radium anhydre. D'après mes expériences anciennes, confirmées par de nouvelles observations, le chlorure de radium qui vient d'être préparé perd son eau de cristallisation quand on le chauffe à l'étuve au-dessus de 100° et atteint un poids parfaitement constant après avoir subi une chauffe d'une demi-heure à 150°.

Les pesées étaient faites avec une balance apériodique Curie à lecture directe des poids inférieurs au décigramme. Cette balance à pesées très rapides est exacte au $\frac{1}{10}$ de milligramme et ne demande que 10 secondes pour atteindre sa position d'équilibre. La pesée du chlorure de radium est plus difficile que celle du chlorure d'argent, parce que le premier de ces sels absorbe la vapeur d'eau assez rapidement; il est donc indispensable de le laisser refroidir avant la pesée dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, et l'on ne peut recommencer la pesée qu'après un nouveau séjour à l'étuve, et cela même quand la cage de la balance contient des corps desséchants.

Après chaque dosage le radium se trouve à l'état d'azotate avec de l'azotate d'argent. On élimine l'argent par l'acide chlorhydrique, et l'acide azotique par cristallisation répétée en présence d'acide chlorhydrique.

Voici les nombres obtenus dans trois expériences consécutives et les poids atomiques P qui s'en déduisent en admettant que le radium est un métal bivalent et que les poids atomiques de l'argent et du chlore sont :

$$Ag = 107,8, \qquad Cl = 35,4.$$

Chlorure de radium.	Chlorure d'argent.	P.
0,4052	0,3906 — 0,00006	226,35
0,4020	0,3879 — 0,00006	226,04
0,39335	0,3795 — 0,00006	226,15

Poids des cendres du filtre : 0,00006.

Les pesées des deux chlorures sont considérées comme exactes à $\frac{1}{10}$ de milligramme près. Ces trois expériences très concordantes donnent pour le poids atomique du radium la valeur moyenne Ra = 226,18.

Les expériences faites en 1902 avec un chlorure de radium très pur avaient donné des résultats moins concordants et une moyenne de 225. Le spectre du sel dosé récemment témoigne d'un degré de pureté un peu plus grand, cependant l'écart d'une unité environ pour le poids atomique ne peut être attribué à cette cause. J'ai en effet effectué l'expérience de contrôle suivante : avec quelques milligrammes du sel pur de 1907 j'ai préparé une solution que j'ai additionnée d'une petite quantité d'une solution titrée de chlorure de baryum. La proportion de sel de baryum dans le mélange était 0,61 pour 100. Dans le spectre de ce sel on constate un grand accroissement de l'intensité du spectre du baryum, alors que le changement de poids atomique calculé d'après l'addition connue de chlorure de baryum n'est que de 0,7 unité. D'après l'examen des spectres il est manifeste que la différence entre les nombres obtenus en 1902 et en 1907 ne doit être attribuée qu'à la précision moindre des expériences faites sur 9^{cg} de sel de radium seulement et avec des réactifs moins bien purifiés.

L'expérience précédente prouve aussi que la réaction spectrale du baryum en présence du radium est très sensible et que le chlorure de radium qui a servi pour le dosage doit être considéré comme très pur. Il ne contient certainement pas 0,1 pour 100 de chlorure de baryum.

Je pense pouvoir conclure de ce travail que le poids atomique du radium est égal à 226,2

$$(Ag = 107,8;\ Cl = 35,4)$$

avec une erreur probable inférieure à une demi-unité.

Si l'on adopte les valeurs Ag = 107,93, Cl = 35,45 on trouve

$$Ra = 226,45.$$

Les reproductions des spectres et la description des détails des expériences paraîtront dans le journal *Le Radium*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le dégagement de l'émanation par les sels de radium à diverses températures*. Note de M. **L. Kolowrat**, transmise par M. G. Lippmann.

La quantité d'émanation que produit par unité de temps un sel de radium est, comme on le sait, une constante invariable. Quand le sel est en

solution, il dégage facilement toute l'émanation qu'il produit; mais, à l'état solide, une partie seulement est émise, le reste s'emmagasinant dans le sel. La quantité émise par un sel solide augmente considérablement avec la température [1].

Sur la proposition de Mme Curie, j'ai entrepris d'obtenir quelques données quantitatives sur ce phénomène; voici le dispositif employé. Le sel, un chlorure de Ba-Ra, d'activité 250 environ par rapport à l'uranium, se trouve au fond d'un tube de platine, enfermé à son tour dans un tube de quartz, lequel est introduit verticalement dans un four électrique. Le tube de quartz est réuni à un robinet à trois voies, qui permet d'établir la communication soit avec l'air extérieur, soit avec un condensateur cylindrique dans lequel le vide a été fait au préalable. La quantité d'émanation qu'on a fait passer du tube dans le condensateur, par une manœuvre convenable du robinet, est mesurée suivant la méthode habituelle du quartz piézo-électrique. La température du four est donnée par un couple Pt-Ir.

Voici les principaux résultats des mesures [2] :

1. Si un sel est porté à la fusion, on peut en extraire toute l'émanation qui est accumulée dans sa masse; cette conclusion ne fait que confirmer les expériences réalisées précédemment par M. J. Curie et par J. Danysz au laboratoire de Mme Curie. On obtient le résultat précité en comparant les quantités dégagées à la fusion, après un temps d'accumulation déterminé, avec celles qu'on peut extraire, par des opérations appropriées, d'une solution qui a été enfermée en vase clos pendant le même temps. Un sel ayant subi une fusion pendant 15 ou 20 minutes est donc momentanément privé d'émanation, si l'on a eu soin de faire un nombre suffisant d'extractions de l'air qui est en contact avec le sel.

2. Si l'on enlève de cette façon toute l'émanation contenue dans un sel, si l'on ferme ensuite le tube et si l'on établit une température donnée, la quantité d'émanation qui aura été dégagée après un temps défini ($3^h 45^m$ dans mes expériences) est une fonction de la température. Cette quantité est faible à la température ordinaire et égale à 1 pour 100 environ de la production totale; en élevant la température, elle reste constante jusqu'à 350°; elle augmente ensuite assez rapidement et atteint 90 pour 100 de la production à 830°. Elle subit alors une baisse à 60 pour 100 vers 920°, pour remonter non moins brusquement jusqu'à 100 pour 100 à la fusion (945° environ).

---

(1) Mme Curie, *Thèse*, p. 129.

(2) Une description plus détaillée des expériences et leur représentation graphique paraîtront dans le journal *Le Radium*.

3. Pour voir si l'anomalie observée entre 830° et 945° était un phénomène particulier au chlorure, j'ai transformé une certaine quantité de celui-ci en fluorure et j'ai refait une expérience du même genre. La courbe obtenue, quoique étudiée moins soigneusement que pour le chlorure, semble avoir la même forme et présenter une anomalie analogue entre 960° et 1130° environ, la fusion ayant lieu à 1212°. Comme pour le chlorure, un dégagement notable ne commence qu'à une température assez élevée (600° environ).

4. Pour étendre l'étude du phénomène à des temps plus longs, on enlevait l'émanation à la fusion, on établissait la température voulue et on la maintenait pendant 24 heures, en recueillant l'émanation disponible de 4 heures en 4 heures. En connaissant ainsi la quantité dégagée, en calculant la quantité produite et en tenant compte de la destruction spontanée, on calculait aisément la quantité qui reste absorbée dans le sel après chaque prise.

Si l'on porte ces dernières quantités en ordonnées, le temps étant représenté par les abscisses, on obtient des courbes qui ont une allure différente selon que la température correspondante se trouve ou non dans l'intervalle de l'anomalie signalée plus haut. Dans le second cas, c'est-à-dire au-dessous de 830°, les courbes diffèrent peu de droites pour 24 heures d'absorption; on peut les représenter par des expressions de la forme

$$x = \frac{C}{\mu}(1 - e^{-\mu t}), \tag{1}$$

où C est une constante, différente pour chaque température, et μ une autre constante. Vu la faible courbure et le petit nombre de points sur chaque courbe, et aussi la difficulté de maintenir une température tout à fait constante, il n'est pas possible de calculer exactement le coefficient μ; mais il semble être du même ordre de grandeur que le coefficient λ qui caractérise la destruction spontanée de l'émanation et qui est égal à $\frac{1}{138} = 0{,}0072\,(\text{heure})^{-1}$.

Une des séries a été prolongée jusqu'à 80 heures; les quantités absorbées satisfont ici assez bien à la formule $x = 47{,}9(1 - e^{-0{,}0072t})$ (unités arbitraires).

5. Dans l'intervalle de l'anomalie, la quantité absorbée pendant les premières heures est relativement grande; la courbe d'absorption en fonction du temps monte assez rapidement au début, mais atteint bientôt un maximum tel que la quantité accumulée ne varie plus avec le temps. Par exemple, une série de ce genre, prolongée jusqu'à 52 heures, est exactement reprensentée par la formule $x = 3{,}89(1 - e^{-0{,}097t})$, d'après laquelle la courbe

devient sensiblement parallèle à l'axe des t au bout de 34 heures environ.

6. Il semble probable que la quantité x peut toujours être représentée par l'expression (1), qui est l'intégrale de l'équation

$$\frac{dx}{dt} = C - \mu x, \tag{2}$$

si $x = 0$ au moment $t = 0$.

On a vu que C est un coefficient qui dépend de la température et qui, à la température ordinaire, est sensiblement égal à la vitesse de production de l'émanation.

Dans d'autres observations, on a laissé l'émanation s'accumuler à froid et l'on a chauffé ensuite le sel à θ°. Le sel contient alors un surplus d'émanation qui se dégage peu à peu pendant la chauffe, de sorte que la quantité qui reste absorbée après une chauffe suffisamment prolongée semble être la même que si la température θ avait été établie dès le début de l'accumulation.

Il résulte de ces dernières expériences que, lorsqu'on veut appliquer la méthode de chauffe au dosage du radium dans des minerais ou d'autres substances solides par le dégagement de l'émanation, il est indispensable d'opérer à la fusion; il est en effet impossible d'extraire d'une matière radifère solide toute l'émanation qu'elle contient, lorsque cette matière n'est pas fondue.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation du carbonate de chaux.* Note de M. **D. Zavrieff**, présentée par M. H. Le Chatelier.

La dissociation du carbonate de chaux, découverte il y a quarante ans par Debray, a été étudiée complètement par M. H. Le Chatelier [1], qui fit à cette occasion la première application de son pyromètre électrique. Cette étude n'avait jamais été reprise. Les progrès réalisés dans la mesure des températures et certaines anomalies des expériences anciennes rendaient désirable une nouvelle étude de la dissociation du carbonate de chaux. Sur le conseil de M. H. Le Chatelier, j'ai entrepris ce travail. Je me suis particulièrement attaché à obtenir une température aussi uniforme que possible : c'est le point capital pour l'exactitude des résultats. La dissociation se pro-

---

[1] *Comptes rendus*, t. CII, 1886, p. 1243.

duit toujours dans la partie la plus chauffée et, si la soudure du pyromètre ne se trouve pas au même point, les mesures peuvent être complètement faussées ; les températures trouvées sont trop basses.

J'ai, de plus, sur le conseil de M. H. Le Chatelier, essayé dans certaines des expériences de mouiller le carbonate de chaux avec un mélange fondu de carbonates doubles alcalins et alcalino-terreux, dont il avait eu l'occasion de constater antérieurement la grande fusibilité ([1]). Par ce procédé on devait accélérer l'établissement de l'équilibre. Il s'est en effet produit trois fois plus rapidement. Dans tous les cas on s'est assuré, en partant alternativement de pressions plus fortes et de pressions plus faibles, que la pression limite avait bien été atteinte. Les expériences ont été faites sur un poids de 5^g en employant tantôt le marbre blanc, tantôt la calcite avec ou sans l'addition du mélange de sels fusibles. Le détail complet des expériences fera l'objet d'un Mémoire spécial ; nous nous contenterons de donner ici le résultat final des mesures.

Températures................	926°	910°	892°	870°	840°	815°	725
Pressions en millim. de Hg....	1022	755	626	500	342	230	67

La température de 910° correspond donc à la tension de dissociation d'une atmosphère. C'est la température que M. H. Le Chatelier avait trouvée pour la décomposition rapide du carbonate de chaux. Il avait trouvé au contraire pour la décomposition lente une température de 100° inférieure qui aurait dû être cependant la température réelle de dissociation. Cet écart doit être attribué au poids considérable de matière sur lequel il avait opéré dans ces dernières expériences, plus d'une centaine de grammes, masse trop considérable pour que l'on puisse être certain d'en maintenir la température uniforme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les alliages de nickel et d'étain.* Note de M. Em. Vigouroux.

Les alliages de teneur en étain de 57,65 à 66,76 pour 100 font l'objet du présent Mémoire. Aucune modification n'a été apportée à leur préparation ni à leur méthode d'analyse ([2]) ; les meilleurs résultats ont été obtenus avec

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXVIII, 1894, p. 415.

([2]) Voir *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 639, 712 et 1351 ; t. CXLV, p. 246.

les produits le plus lentement refroidis. Les corps broyés ou porphyrisés, dans le cas d'attaques antérieures, étaient soumis : *a*, soit à l'action de l'acide chlorhydrique dans le but d'en séparer Ni^3Sn^2; *b*, soit à l'action de l'acide azotique pour en éliminer NiSn. Leurs propriétés physiques sont voisines : ils sont fragiles, brillants et non magnétiques.

Culot I à 59,66 pour 100 d'étain. Brillant et exempt de reflets brunâtres; très dur et se casse facilement en présentant une section grenue; tombe en poussière au mortier d'abich.

a. Fragmenté, puis traité par une solution chlorhydrique à 25 pour 100, il diminue rapidement de poids; au bout de 6 heures il est réduit au tiers et le résidu titre alors : nickel 40,23 pour 100; étain 59,58 pour 100; total 99,81. Ce dernier, porphyrisé et soumis à une nouvelle attaque semblable, se trouve réduit à la quantité de matière nécessaire pour un dosage qui donne pour 100 : nickel 40,14; étain 59,25; total 99,39.

b. L'acide azotique concentré attaque très vivement le culot, mais au début seulement. Après un premier traitement, la teneur en étain est de 60,45 pour 100 et de 61,18 après un second.

Culot II à 60,25 pour 100 d'étain. Sa cassure est presque lisse.

a. L'acide chlorhydrique étendu agit énergiquement; après la première attaque, on trouve : nickel 40,37 pour 100; étain 58,90 pour 100; total 99,27 et après la seconde : nickel 41,25 pour 100; étain 57,80 pour 100; total 99,05. De nouvelles opérations ne modifient pas cette dernière composition qui correspond presque exactement à la formule Ni^3Sn^2.

b. Le culot broyé a été traité par l'acide azotique à 25 pour 100; le dosage de la partie laissée donne : nickel 40,35 pour 100; étain 60,11 pour 100; total 100,46. Deux autres attaques, effectuées à l'aide du même acide concentré, n'ont fait que peu progresser la teneur en étain qui est montée à 61,30 pour 100 après la première et à 62,51 pour 100 après la seconde.

Culot III à 61,74 pour 100 d'étain :

a. La solution chlorhydrique à 25 pour 100 amène la composition centésimale suivante : nickel 38,86; étain 60,22; total 99,08, après la première attaque qui réduit de moitié le poids du culot, et : nickel 41,23; étain 58,75; total 99,98 après la deuxième qui laisse peu de matière. Ces chiffres approchent de Ni^3Sn^2.

b. La solution azotique à 25 pour 100, agissant sur 10^g de matière, fournit des résidus successifs de 5^g,5, 3^g,5 et 0^g,3 dont les teneurs centésimales correspondantes sont, pour le premier : nickel 37,20; étain 62,58; total 99,78; pour le second : nickel 36,99; étain 62,96; total 99,95; pour le troisième : nickel 35,31; étain 64,32; total 99,63; chiffres qui tendent vers NiSn.

Culot IV à 63,03 pour 100 d'étain :

a. L'acide chlorhydrique n'abaisse sa teneur qu'à 61,95 pour 100.

b. L'acide azotique concentré donne, après une première attaque : nickel 35,97; étain 63,73 pour 100; total 99,70 et, après une deuxième : nickel 33,53; étain 65,50 pour 100; total 99,03. Cette dernière composition est voisine de celle de NiSn.

Culot V à 65,92 pour 100 d'étain :

a. L'acide chlorhydrique ne modifie pas sensiblement sa composition.

b. L'acide azotique pur met en solution du nickel et un peu d'acide métastannique. Le premier résidu, égal aux $\frac{4}{5}$ de la matière primitive, renferme : nickel 33,72; étain 66,63 pour 100; total 100,35, composition répondant à la formule NiSn et qui reste constante malgré de nouvelles attaques.

Bref, les alliages de teneur en étain comprise entre 57,65 et 66,76 pour 100 perdent généralement de l'étain, sous l'action de l'acide chlorhydrique, et tendent vers la limite 57,65 qui correspond à la formule Ni^3Sn^2 (que nous nous proposons de vérifier); ils en gagnent, au contraire, sous l'effet de l'acide azotique et tendent vers la limite 66,76 qui est celle du corps NiSn, corps qui s'isole assez nettement à partir d'une teneur voisine de 62 pour 100.

Enfin, résumant nos premiers résultats généraux relatifs à certains caractères physiques, nous dirons : ces alliages ne sont doués de *magnétisme* que de 0 à 40,22 pour 100 (à ce chiffre correspondrait Ni^3Sn); leur *fragilité* augmente avec leur teneur; elle diminue à partir de 66,76 pour 100 (chiffre qui correspond à NiSn); de 85 à 100, ils présentent une certaine *malléabilité;* enfin, leur *sonorité* se manifeste entre 66,76 et 85 pour 100.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude sur les alliages de cobalt et d'étain.* Note [1] de M. **F. Ducelliez**, transmise par M. A. Haller.

Comme suite à mon dernier travail [2] j'ai étudié des culots de teneur en étain inférieure à 57 pour 100 et j'ai pu en séparer un alliage dans lequel les deux métaux se rencontrent dans la proportion de 4 d'étain pour 3 de cobalt.

Culot A. — Ce culot contient 8,76 pour 100 d'étain. Fragmenté, puis attaqué par l'acide azotique à 15 pour 100 et nettoyé par la potasse, il laisse peu de matière. Ce résidu fournit à l'analyse :

	I.	II.
Cobalt...........	40,22 pour 100	39,52 pour 100
Étain............	59,36 »	60,26 »
	99,58	99,78

(1) Reçue dans la séance du 29 juillet 1907.

(2) F. Ducelliez, *Comptes rendus,* t. CXLIV, 24 juin 1907, p. 1432.

Culot B. — Sa teneur en étain est de 16,28 pour 100. Traité comme le précédent, il donne une poudre fine grise de composition :

	I.	II.
Cobalt	42,34 pour 100	42,39 pour 100
Étain	57,12 »	57,75 »
	99,46	100,14

Culot C. — Pour ce lingot, la teneur en étain a été portée à 29,25 pour 100; il est plus fragile que les précédents. Il m'a fourni un résidu de composition :

	I.	II.
Cobalt..........	42,80 pour 100	42,42 pour 100
Étain...........	57,18 »	57,30 »
	99,98	99,72

Culot D. — Les deux métaux ont été mélangés avant fusion dans la proportion répondant à la formule Co^3Sn. Le lingot a donné à l'analyse 39,88 pour 100 d'étain.

Une première attaque à l'acide azotique à 15 pour 100 donne un produit qui, nettoyé par la potasse, contient 51,36 pour 100 d'étain; une nouvelle opération faite sur le résidu précédent donne :

	I.	II.
Cobalt..........	42,20 pour 100	41,42 pour 100
Étain...........	57,48 »	57,75 »
	99,68	99,17

Culot E. — Il est de couleur gris clair et très fragile, il se casse en tombant sur la brique. Il contient 51,96 pour 100 d'étain. Le résidu s'obtient par l'acide azotique seul; il donne à l'analyse :

	I.	II.
Cobalt..........	41,31 pour 100	42,57 pour 100
Étain...........	57,84 »	57,06 »
	99,15	99,63

Culot F. — Les résidus des culots étudiés jusqu'ici ont à peu près la même composition; j'ai obtenu le culot F en fondant de l'étain et du cobalt mélangés dans cette proportion; son dosage lui assigne 57,25 pour 100 d'étain. Particulièrement cassant, il se brise en donnant une poussière brillante ressemblant aux résidus obtenus après attaque. Cette poussière, mise au contact de l'acide azotique, ne donne pas l'attaque vive constatée au début des opérations précédentes. J'obtiens un résidu contenant :

	I.	II.
Cobalt.........	41,48 pour 100	42,86 pour 100
Étain..........	57,85 »	57,18 »
	99,33	100,04

Après porphyrisation et deuxième attaque très longue, le résidu donne à l'analyse 57,58 pour 100 d'étain. La composition reste donc sensiblement constante.

Composé Co^3Sn^2. — Les culots contenant de 0 à 57 pour 100 d'étain, attaqués par l'acide azotique et la potasse s'il y a lieu, donnent donc des corps de teneur en étain variant de 57 à 60 pour 100, ces limites n'étant du reste atteintes que très rarement. La plupart des résidus se rapprochent beaucoup de la formule Co^3Sn^2 dont le pour 100 calculé est : cobalt 42,35 ; étain 57,65.

La fragilité de ces culots augmente avec la proportion d'étain, le poids de Co^3Sn^2 obtenu après attaque également.

La teneur 40 pour 100 d'étain ne m'a rien montré de particulier. Un composé correspondant à Ni^3Sn isolé par M. E. Vigouroux [1] n'est donc pas probable.

Ces alliages se comportent comme des mélanges de cobalt et de Co^3Sn^2, la proportion de ce dernier corps augmentant avec la teneur en étain.

Propriétés. — L'alliage se présente sous forme d'une poudre brillante n'ayant pas un aspect cristallin bien caractérisé.

Tous ces culots donnant Co^3Sn^2 sont attirables à l'aimant. La propriété magnétique disparaît entre 57 et 59 pour 100 d'étain, le composé indiquant probablement la limite. Ces alliages ne se comportent pas, à ce point de vue, comme ceux de nickel.

La densité calculée 7,79 est plus faible que la densité trouvée 8,86.

Les propriétés chimiques sont voisines de celles du composé CoSn : ce dernier paraît cependant être plus sensible à l'action de l'acide chlorhydrique, mais résiste mieux à l'acide azotique que Co^3Sn^2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'action de quelques corps sur l'iodure de potassium.* Note [2] de M. **B. Szilárd**, transmise par M. A. Haller.

J'ai observé qu'un assez grand nombre de substances solides, insolubles dans l'eau, avaient la propriété d'agir sur une dissolution d'iodure de potassium, en mettant en liberté une certaine quantité d'iode.

Si l'on prépare les oxydes d'uranium, de thorium, de fer, de cobalt, de manganèse, de cuivre, de nickel, etc., par décomposition complète d'un

---

(1) E. Vigouroux, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 17 juin 1907, p. 1351.

(2) Reçue dans la séance du 12 août 1907.

sel quelconque (azotate, chlorure, sulfate) sous l'influence de la chaleur et si l'on place l'oxyde ainsi obtenu dans une dissolution concentrée d'iodure de potassium contenant un peu d'amidon, on constate que le liquide devient bleu au bout d'un temps plus ou moins long; cette réaction a également lieu en faisant l'expérience dans une atmosphère d'acide carbonique.

La même action a été constatée avec quelques minéraux (tourmaline, pyromorphite, samarskite, fergusonite, clévéite, pechblende, etc.).

L'intensité de la décomposition est très variable et ne paraît pas liée d'une manière simple à la composition du minéral. Ainsi les tourmalines foncées donnent une action visible après une journée et les tourmalines claires seulement au bout de 5 jours.

L'action la plus intense a été constatée avec certains minéraux d'uranium (pechblende, fergusonite); cependant d'autres minéraux d'urane (certaines espèces de thorianite, la carnotite, l'orangite) ne produisent aucune action.

Le minéral le plus actif est la pechblende de Joachimsthal; certains échantillons présentent une action presque immédiate, d'autres ne donnent d'action visible qu'au bout de quelques heures.

En employant une pechblende très active et une dissolution concentrée d'iodure de potassium sans amidon, la décomposition produit de l'iode libre; cet iode attaque le minerai et la liqueur filtrée donne les réactions des métaux contenus dans la pechblende. Une quantité notable de plomb est presque toujours présente dans cette dissolution.

On peut avoir le même effet avec de l'oxyde d'uranium et obtenir une solution d'iodure d'uranium.

La pechblende en petits morceaux peut être lavée à l'eau froide ou chaude, même à l'acide sulfurique sans perdre cette propriété. Les liquides de lavage ont cependant acquis la même propriété, mais à un degré moindre. Quand la pechblende a été chauffée au rouge, son action devient plus faible, mais ne disparaît pas complètement.

Au contraire, il est très remarquable que, si l'on pulvérise très finement la pechblende, son action est très fortement diminuée et dans certains cas presque complètement supprimée.

Pour obtenir une réaction avec la pechblende, le contact n'est pas absolument nécessaire. Le papier, imbibé de réactif et posé au-dessus de la pechblende humide dans un vase clos, devient bleu au bout d'une journée.

Il est vraisemblable que les parties actives entraînées par la vapeur d'eau produisent la réaction.

La pechblende ne décompose pas notablement le bromure ou le chlorure de potassium.

Les expériences ont montré que la radioactivité de la pechblende n'a aucun rapport avec son activité vis-à-vis de l'iodure de potassium.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Nouvelle méthode très sensible pour la recherche qualitative du nickel.* Note de M. **M.-Emm. Pozzi-Escot**, transmise par M. Ad. Carnot. (Extrait.)

On sait quelles difficultés on éprouve à caractériser le nickel en présence de très grandes masses de sels de cobalt et je ne crois pas trop m'avancer en disant que c'est là un des plus délicats problèmes de la chimie minérale qualitative : le nickel jusqu'à aujourd'hui n'avait pas de réaction propre et sensible.

La méthode que je propose est basée sur la remarque suivante, que j'avais eu l'occasion de faire autrefois et qui me paraît ne pas avoir été encore publiée : le molybdate de nickel, qu'on peut obtenir par double décomposition entre un sel de nickel et un molybdate alcalin, est insoluble dans une solution aqueuse, neutre ou faiblement acide, renfermant un excès suffisant de molybdate alcalin; le molybdate de cobalt est, au contraire, excessivement soluble dans les mêmes conditions.

Je rappelle que la formation de molybdate de nickel, par double décomposition, ne paraît pas avoir encore été indiquée; il n'en est fait aucune mention dans le *Traité de Chimie* de M. Moissan, ni dans le *Dictionnaire* de Wurtz; aussi je me propose de poursuivre l'étude de ce corps.

On applique l'observation précédente de la manière suivante : les sulfures de cobalt et de nickel obtenus suivant la méthode générale de recherche qualitative et, en particulier, dans mon laboratoire, par la méthode de M. Carnot, ou bien simplement les sels de cobalt et de nickel ou le sel de nickel pur sont dissous dans l'eau régale; on neutralise la solution aqueuse presque exactement par un alcali, tout en ayant soin de conserver une légère acidité minérale et l'on ajoute un grand excès de solution aqueuse de molybdate d'ammonium saturée; on chauffe enfin doucement jusque vers 70° en agitant. En présence de cobalt, la solution prend une coloration rose et, s'il y a du nickel, il se fait immédiatement, ou au bout de quelques minutes, un précipité blanc verdâtre, cristallin et très lourd, plus ou moins abondant ou simplement un louche; s'il n'y a pas de nickel, la solution reste absolument limpide. La formation d'un précipité est absolument caractéristique du nickel en l'absence de métaux autres que le cobalt; le zinc, le cadmium, le manganèse, etc., précipitent également, mais, comme on possède d'excellents moyens pour les éliminer, cela n'offre aucun inconvénient.

Si l'on veut poursuivre la caractérisation des éléments, on filtre et dans le filtrat se

trouve tout le cobalt ; sur le filtre reste le molybdate de nickel. On le lave avec une solution saturée de molybdate d'ammonium et il est facile d'y caractériser le nickel, après avoir éliminé le molybdène par un procédé quelconque.

Cette méthode permet de caractériser avec une absolue certitude de très faibles quantités de nickel, en présence de quantités quelconques de cobalt; c'est ainsi qu'un élève sans aucune expérience peut caractériser en quelques minutes 1^{cg} de nickel, en présence de 500 fois son poids de cobalt.

Aucune des méthodes connues jusqu'à ce jour ne permet d'arriver à ce résultat sans une grande expérience et sans une perte de temps considérable; c'était une caractérisation absolument impossible pour un élève. Il faut noter que, si le cobalt se trouvait à l'état de sel de cobaltamine, il serait immédiatement précipité, même à froid, par le molybdate alcalin; c'est là, en effet, la réaction proposée par M. Carnot pour caractériser le cobalt. Dans ce cas, et dans ce cas seulement, la réaction ne serait pas applicable; mais il faut remarquer que les sels de cobaltamine sont faciles à transformer en sels de cobalt.

Cette réaction fournit également un procédé de recherche microchimique du nickel qui présente une sensibilité et une certitude qui laissent bien loin toutes les autres méthodes proposées : le molybdate de nickel est cristallin et se présente sous forme de petites lamelles carrées excessivement nettes dont les angles sont souvent légèrement altérés. Je dois faire observer que cette méthode est la première qui permette de caractériser microchimiquement le nickel en présence du cobalt et qu'elle est, au point de vue microchimique, l'une des plus sensibles. Il est bon de noter toutefois que le molybdate de zinc ressemble beaucoup au molybdate de nickel; le cadmium et le manganèse précipitent également, mais ne sauraient être confondus.

J'indiquerai en terminant que les sels purs de cobalt vendus dans le commerce renferment une faible quantité de nickel; ainsi, si l'on traite 1^{g} de nitrate pur de cobalt de Merck, dissous dans 1^{cm^3} d'eau, par un excès de molybdate d'ammonium, on obtient en moins d'une heure un précipité très léger, blanc verdâtre; l'addition de 0^{g}-0^{g},0005 de sulfate de nickel à la solution filtrée provoque presque immédiatement un précipité abondant.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des halohydrines dissymétriques et propriétés des oxydes d'éthylène correspondants.* Note de MM. **Fourneau** et **Tiffeneau**, transmise par M. A. Haller.

I. *Préparation des α-halohydrines dissymétriques.* — Les halohydrines ci-dessous décrites ont été obtenues par action des dérivés organomagnésiens, soit sur la chloracétone (Tiffeneau), soit sur l'éther chloracétique (Fourneau), soit encore sur leurs homologues. Dans la plupart des cas il se forme, en même temps, des *produits secondaires* à points d'ébullition très voisins de ceux des chlorhydrines; nous sommes néanmoins parvenus à les isoler en traitant le produit brut de la réaction soit avec de la potasse qui transforme les chlorhydrines en oxyde d'éthylène, à point d'ébullition notablement inférieur, soit avec la diméthylamine qui les transforme en aminoalcools solubles dans les acides.

Chlorhydrine du méthyléthylglycol : $(C^2H^5)(CH^3) = C(OH) - CH^2Cl$. — Elle s'obtient par action de C^2H^5MgBr sur la chloracétone [1] (éb. 152°-153°; $d_0 = 1,068$). Le produit secondaire formé dans cette réaction est un alcool $C^7H^{16}O$. Purifié par transformation en benzoate, il bout à 149°-150° (corrigé); $d_0 = 0,8518$ (butyrate : éb. 195°-198°; $d_0 = 0,883$; isovalérate : éb. 208°-209°; $d_0 = 0,837$; benzoate : 147° sous 17^{mm}; $d_{16} = 0,987$). L'oxydation chromique le transforme en une cétone $C^7H^{14}O$, de même teneur en carbone et non combinable au bisulfite (éb. 136°-138°; $d_{19} = 0,8248$; la semicarbazone fond à 137°). Ces diverses propriétés ou constantes permettant d'écarter deux alcools isomères, dont la formation pouvait être normalement prévue [2], nous avons assigné à notre alcool la formule $(C^2H^5)(CH^3) = CH - CHOH - CH^2 - CH^3$, dont la vérification a été faite synthétiquement. En faisant réagir C^2H^5MgBr sur l'aldéhyde méthyléthylacétique, nous avons en effet obtenu un alcool possédant les mêmes constantes et fournissant à l'oxydation la même cétone (semicarbazone fusible à 137°).

---

[1] Tiffeneau, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 775.

[2] Nous avons préparé spécialement deux alcools dont on pouvait à première vue concevoir la formation; l'un, le méthyléthylpropylcarbinol, pouvant provenir de la copulation du dérivé magnésien avec l'halogène : c'est un alcool tertiaire et son point d'ébullition (139°-141°) est notablement inférieur; l'autre, l'alcool diéthylpropylique secondaire $(C^2H^5)^2 = CH - CHOH - CH^3$, aurait pu se former par addition et copulation du dérivé organomagnésien avec la forme tautomère de la chloracétone

$$CHCl = COH - CH^3;$$

cet alcool, qui présente des constantes voisines (éb. 148°-152°; $d_0 = 0,8531$), fournit à l'oxydation la diéthylacétone (éb. 136°-138°; $d_{19} = 0,823$) combinable au bisulfite et dont la semicarbazone fond à 98°.

Comme l'action de C^2H^5MgBr sur l'oxyde de méthyléthylène dissymétrique (éb. 81°-82°; $d_0 = 0,843$),

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\Big\rangle \underset{\diagdown O \diagup}{C - CH^2} + C^2H^5MgBr \rightarrow C^2H^5 - \underset{CH^3}{\underset{|}{CH}} - CHOH - CH^2 - CH^3,$$

fournit, après purification par KOH, le même alcool (éb. 149°-151°; $d_0 = 0,850$), il est vraisemblable [1] que c'est à la présence de cet oxyde, engendré au cours de la réaction principale, que doit être attribuée la formation de l'alcool

$$(C^2H^5)(CH^3) = CH - CH\,OH - C^2H^5;$$

toutefois il ne nous a pas été possible jusqu'ici d'isoler cet oxyde.

Chlorhydrine du diméthylglycol diss. : $(CH^3)^2 = C(OH) - CH^2Cl$. — Cette chlorhydrine (éb. 127°-128°; $d_0 = 1,087$) s'obtient par action de $IMgCH^3$ (Tiffeneau) ou mieux de $BrMgCH^3$ (L. Henry) sur la chloracétone. Il se forme accessoirement, ainsi que l'a également observé Henry [2], l'alcool secondaire connu

$$(CH^3)^2 = CH - CH\,OH - CH^3$$

dont la constitution est nettement déterminée; toutefois comme sa formation pouvait être aussi bien expliquée par addition et copulation du dérivé magnésien sur la forme tautomère de la chloracétone $CHCl = COH - CH^3$, c'est surtout sur l'exemple précédent que nous nous sommes basés pour démontrer le mécanisme de la réaction secondaire.

Traitée par KOH la chlorhydrine ci-dessus fournit l'oxyde d'éthylène [3]

$$(CH^3)^2 - \underset{\diagdown O \diagup}{C - CH^2}$$

bouillant à 51°-52°; $d_0 = 0,865$.

Chlorhydrine du diéthylglycol diss. : $(C^2H^5) = C(OH) - CH^2Cl$. — On l'obtient par action de $BrMgC^2H^5$ soit sur le chloracétate d'éthyle [4] (Fourneau, Dalebroux et Wuyts), soit sur la 1-chloro-2-butanone $CH^3 - CH^2 - CO - CH^2Cl$ (éb. 125°-131°; $d_{20} = 1,073$). Cette chlorhydrine bout vers 158°-164° (brute); $d_0 = 1,057$; elle est mélangée de l'alcool $C^8H^{18}O$ (éb. 162°-164°) qui a vraisemblablement pour formule

$$(C^2H^5)^2 = CH - CH\,OH - C^2H^5;$$

$d_0 = 0,835$. L'oxyde fourni par cette chlorhydrine bout à 105°-106°; $d_0 = 0,837$.

---

(1) FOURNEAU et TIFFENEAU, *Bul. Soc. chim.* 3e série, t. XXXIII, p. 741. — TIFFENEAU, *Ann. de Ch. et de Phys.* 8e série, t. X, p. 178, 192. — L. HENRY, *Comptes rendus*, t. CXLV, p. 24-25.

(2) L. HENRY, *Loc. cit.*

(3) FOURNEAU, Brevet français 350248 du 22 octobre 1904.

(4) FOURNEAU, Brevet allemand RIEDEL, *Ch. Centralblatt*, 1906, I, p. 1584; ébullition 88° sous 35mm. — DALEBROUX et WUYTS, *Bul. Soc. chim. Belg.*, t. XX, p. 156; ébullition 70° sous 20mm.

La chlorhydrine du triméthylglycol $(CH^3)^2 = C(OH) - CHCl - CH^3$ (éb. 141°; $d_0 = 1,053$), la chlorhydrine du méthyléthylméthylglycol

$$(C^2H^5)(CH^3) = C(OH) - CHCl - CH^3$$

(éb. 160°-165°; $d_0 = 1,034$) et la chlorhydrine du diéthylméthylglycol

$$(C^2H^5)^2 = C(OH) - CHCl - CH^3$$

(éb. 170°-174°; $d_0 = 1,021$) ont été préparées par action de $BrMgCH^3$ ou $BrMgC^2H^5$ sur la 3-chloro-2-butanone $CH^3CHCl - CO - CH^3$ (éb. 110°-116°; $d_{20} = 1,045$) ou sur le 2-chloropropionate d'éthyle (éb. 147°; $d_0 = 1,102$). Les produits secondaires de ces réactions paraissent être des alcools tertiaires dont la formation peut s'expliquer soit par copulation, soit par formation d'oxydes d'éthylène. Les oxydes d'éthylène dérivés de ces chlorhydrines par action de la potasse sont respectivement l'oxyde de triméthyléthylène (éb. 75°-76°; $d_0 = 0,845$) et l'oxyde de méthyléthylméthyléthylène (éb. 106°-108°; $d_0 = 0,831$) et l'oxyde de méthyldiéthyléthylène (éb. 128°-130°; $d_0 = 0,820$).

II. *Action des dérivés organomagnésiens sur les oxydes d'éthylène substitués dissymétriquement.* — Nos expériences ont porté sur deux sortes d'oxydes les uns disubstitués, les autres monosubstitués.

a. Avec les oxydes d'éthylène disubstitués dissous, la réaction se passe de la façon suivante (¹) :

$$\underset{R}{\overset{R}{>}}\underset{\diagdown O \diagup}{C - CH^2} + BrMgR' \rightarrow RR = CH - CHOH - R'.$$

b. Avec les oxydes d'éthylène monosubstitués la réaction, effectuée sur l'épichlorhydrine et sur l'oxyde de styrolène, se passe comme suit :

$$R - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH^2} + BrMgR' \rightarrow R - CHOH - CH^2 - R'.$$

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la rhinanthine.* Note de M. **Marcel Mirande**, transmise par M. Guignard.

La *rhinanthine* $(C^{58}H^{52}O^{40})$ est un glucoside retiré des graines d'une Scrofulariacée parasite, le *Rhinanthus hirsutus*, par Hermann Ludwig (*Arch. der Pharm.*, 1868-1870). Depuis cette époque, ce corps a été signalé

(¹) Fourneau et Tiffeneau, *Loc. cit.* — L. Henry, *Loc. cit.*

dans les graines d'autres plantes parasites de la même famille (*Euphrasia, Odontites, Pedicularis,* etc.). D'après Phipson (*Chem. News,* 1868), la rhinanthine se trouverait aussi dans des espèces non parasites comme *Antirrhinum majus* et *Linaria vulgaris*. En 1893, Hans Molisch (*Akad. Wien*) signale dans l'appareil végétatif du *Lathræa squammaria* une substance qui, dans l'acide chlorhydrique étendu, donne une matière colorante bleue. En 1899, Volkart (*Dissertation Zürich*) signale une substance à réaction analogue dans les racines de *Pedicularis;* l'étude des propriétés de l'extrait alcoolique de cette substance lui fait reconnaître la rhinanthine de Ludwig. Dans ces dernières années, A. Sperlich (*Bot. cent. Beih.*, 1902) étudie l'extrait alcoolique du *Lathræa* et reconnaît aussi que le chromogène signalé par Ludwig n'est autre que la rhinanthine. Il signale aussi l'existence de cette substance dans les suçoirs et l'appareil végétatif de quelques Rhinanthacées vertes (*Rhinanthus, Melampyrum, Tozzia, Pedicularis*).

Dans ces derniers temps j'ai reconnu que la rhinanthine, relativement rare dans les *Rhinanthus* et genres voisins (*Euphrasia, Odontites,* etc.) est contenue en grande abondance dans les Orobanches et les *Phelipæa*. J'ai pu l'extraire à un état suffisamment pur pour pouvoir en contrôler les propriétés chimiques. Cette Note a pour but de signaler ce fait et de préciser la détermination microchimique et la localisation de cette substance dans les plantes qui la contiennent.

Réactions microchimiques. — Les cellules qui renferment une quantité assez grande de rhinanthine sont remplies d'une substance jaunâtre dont l'intensité de coloration est renforcée par l'acide pyrogallique. L'acide chlorhydrique développe dans ces cellules une coloration bleue plus ou moins intense; l'acide étendu a une action généralement faible et souvent nulle. L'acide sulfurique concentré provoque une belle coloration bleue sous forme de fines gouttelettes remplissant les cellules, groupées en amas granuleux plus ou moins denses. L'adjonction de vanadate d'ammonium à l'acide sulfurique (réactif de Mandelin) active souvent l'intensité du bleuissement. Dans les cellules, le glucoside est très lentement soluble dans l'eau; assez rapidement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Localisation. — D'une manière générale, dans le suçoir, la racine, la tige et la feuille, la rhinanthine est strictement localisée dans l'appareil conducteur ligneux. Elle est contenue dans les cellules à parois cellulosiques entremêlées aux vaisseaux, bordant les vaisseaux annelés et spiralés et dans celles qui entourent le pôle vasculaire des faisceaux : cellules à membranes très finement ponctuées, à noyau souvent fusoïde dans les éléments allongés mais le plus souvent plus ou moins sphérique ou en forme de coing. La rhinanthine existe aussi à l'état d'imprégnation dans les membranes sclérifiées

des faisceaux ligneux. Sous l'action de l'acide sulfurique, le tissu ligneux se colore en beau vert ou en vert bleuâtre; la coloration ne se produit plus après un séjour des matériaux dans l'alcool u autre dissolvant de la rhinanthine.

Les Orobanches contiennent une quantité abondante de rhinanthine surtout dans la région inférieure renflée, ou *bulbe*, de leur tige. Ces bulbes fournissent pour l'extraction du glucoside des matériaux de premier ordre. Considérons, par exemple, l'*Orobanche hederæ*. Dans la racine, où le bois forme la presque totalité du cylindre central, les vaisseaux sont noyés dans une gangue de cellules pleines de rhinanthine. La masse principale du bulbe est formée de nombreux faisceaux à allure très tourmentée, isolés ou réunis en stèles, destinés surtout aux nombreuses petites racines qui tapissent la face inférieure de cette région. Les vaisseaux (éléments fermés, courts, rayés) courent à travers un parenchyme riche en rhinanthine. Dans la tige proprement dite où les faisceaux sont rangés en un cercle assez serré, les vaisseaux sont orientés en files radiales isolées ou groupées et séparées par des files de cellules à parois minces contenant de la rhinanthine dans les files même des vaisseaux.

La rhinanthine accompagne le bois des faisceaux des écailles de la tige, des sépales, des pétales et autres verticilles floraux. Mais dans la fleur le glucoside est contenu aussi dans certaines régions en dehors des faisceaux : on le trouve dans tout le tissu de la base des filets staminaux, dans la région de ces filets colorée en jaune et concrescente à la corolle; dans le parenchyme de la base de l'ovaire, région marquée elle aussi extérieurement par de la coloration jaune. L'assise unique du tégument ovulaire contient de l'amidon et une matière jaune granuleuse qui est de la rhinanthine. Dans la graine mûre les membranes du tégument sclérifié se sont imprégnées de rhinanthine et, par contre, la quantité de cette substance restant encore dans la cellule morte est peu considérable.

Les plantes du genre *Phelipæa* contiennent aussi une grande quantité de rhinanthine localisée de la même façon dans tout l'appareil végétatif, avec maximum dans la partie inférieure renflée des tiges, dans les racines, qui prennent ici un important développement, et dans les suçoirs que portent ces racines.

Considérons les Rhinanthacées. Dans le *Pedicularis comosa*, la racine et la base de la tige sont riches en rhinanthine contenue dans des cellules parsemées dans l'intérieur des faisceaux ligneux ou bordant ces faisceaux dans les rayons médullaires. Dans la tige proprement dite, à cercle ligneux continu, le glucoside est localisé dans le parenchyme périmédullaire entourant la pointe des faisceaux et dans les cellules à parois minces entremêlées aux files radiales des vaisseaux annelés et spiralés formant cette pointe. Même localisation dans les méristèles foliaires. Dans *Pedicularis palustris*, localisation analogue, mais la plante est bien moins riche en glucoside que l'espèce précédente.

Les Rhinanthacées, où pour la première fois la présence de la rhinanthine a été signalée (*Rhinanthus*, *Odontites*, *Euphrasia*, etc.), ont une teneur en glucoside très faible si on la compare à celle des espèces précédentes. La substance imprègne surtout la membrane ligneuse. Dans les graines de *Rhinanthus*, où la rhinanthine a été

découverte par Ludwig, la substance est localisée dans la dernière assise du tégument en contact avec l'albumen. La quantité de glucoside diminue à mesure que la graine mûrit; dans la graine mûre, l'assise à rhinanthine, écrasée comme les assises qui la surmontent, contient encore une petite quantité de glucoside.

Quel est le rôle de la rhinanthine dans l'économie des plantes parasites vertes ou incolores qui en sont pourvues? On ne peut encore le préciser. Notons cependant que chez les Orobanchacées la quantité de rhinanthine diminue à mesure que la graine mûrit et que la tige se dessèche. Lorsque la tige est desséchée, elle ne paraît plus contenir de glucoside. La partie inférieure renflée, ou bulbe, de la tige, survit pendant plusieurs jours à cette tige et contient encore une quantité assez abondante de rhinanthine qui ne peut servir à alimenter les parties supérieures désormais flétries. Malgré le déchet qu'elle éprouve en partie, la rhinanthine semble, d'après ce qui précède, constituer une matière alimentaire de réserve.

En terminant, retenons surtout ce fait intéressant d'un glucoside localisé spécialement dans le *bois* de certains végétaux généralement parasites.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la faune ichtyologique et sur l'âge des faluns de Pourcy (Marne).* Note de M. **Maurice Leriche**, présentée par M. C. Barrois.

En 1902, Tuniot (¹), sur les indications de MM. Pistat et Bellevoye, signalait, à l'ouest de Reims, sur la rive droite de la vallée de l'Ardre, entre Pourcy et Marfaux, l'existence de sables très coquilliers, véritables faluns, surmontant les « argiles à lignites sparnaciennes ». Il donnait, en même temps, une liste des Mollusques que lui avaient fournis ces sables, liste dans laquelle on remarque une association d'espèces saumâtres, caractéristiques des argiles à lignites, et de formes marines des sables de Cuise. Une liste plus complète, dressée par M. Molot et reproduite dans le travail synthétique, sur la Géologie des environs de Reims, que M. Laurent (²) vient de publier à l'occasion du récent Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences, montre aussi la même association.

(¹) Ad. Tuniot, *Sur un nouveau gisement fossilifère de la Marne* (*Bull. Soc. d'étude des Sciences natur. de Reims*, p. 1902).

(²) J. Laurent, *Études scientifiques sur le pays rémois* [*Reims en* 1907 (Reims, imprimerie Matot-Braine), p. 54].

Comme l'ont déjà fait remarquer MM. G. Dollfus (1), Depéret (2) et Laurent (3), le gisement de Pourcy paraît donc être comparable à celui de Sinceny.

J'ai récemment montré (4) que les sables de Sinceny représentaient un dépôt littoral de la mer yprésienne en transgression. M. Dollfus (5) s'est rallié à cette opinion. Les faluns de Pourcy doivent avoir ainsi, pour la région rémoise, la même signification que les sables de Sinceny pour les environs de Chauny, et être rattachés à l'Yprésien. C'est ce que met en évidence l'étude de la faune ichtyologique de ces faluns.

A l'occasion du Congrès que l'Association française pour l'avancement des Sciences vient de tenir à Reims, MM. Bellevoye, Guillaume, Molot et Pistat avaient exposé les nombreux restes de Poissons qu'ils ont recueillis dans les faluns de Pourcy. J'ai déterminé ces restes et reconnu les formes suivantes :

LABRIDÆ. — *Labrodon trapezoidalis* Leriche, *Phyllodus* cf. *toliapicus* L. Agassiz, *Egertonia* sp. [forme identique à celle des sables à Unios et Térédines des environs d'Épernay que M. Priem (6) a rapportée à *E. isodonta* Cocchi].

LEPIDOSTEIDÆ. — *Lepidosteus suessionensis* Gervais.

AMIADÆ. — *Amia* (*Pappichthys*) *Barroisi* Leriche.

CARCHARIIDÆ. — *Physodon secundus* Winkler.

LAMNIDÆ. — *Odontaspis cuspidata* L. Agassiz var. *Hopei* L. Agassiz, *O. macrota* L. Agassiz, *Lamna Vincenti* (Winkler) A.-S. Woodward.

---

(1) G. DOLLFUS *in* T. COOREMAN et G. DOLLFUS, *Compte rendu des excursions de la session extraordinaire de la Société belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie dans les départements français de la Marne et de l'Aisne, du* 8 *au* 15 *août* 1901 (*Bull. Soc. belge de Géol., de Paléontol. et d'Hydrol.,* t. XVI, 1902, Mém., p. 231, 282). — G. DOLLFUS, *Revision des faunes continentales* [*Bull. Carte géol. de France,* n° 110 (t. XVI, 1904-1905), p. 4]. — ID., *Critique de la classification de l'Éocène inférieur* (*Ann. Soc. géol. du Nord,* t. XXXIV, 1905, p. 382).

(2) CH. DEPÉRET, *Rapport préparatoire sur les progrès récents des connaissances sur les terrains tertiaires inférieurs des environs de Reims* (*Bull. Assoc. française pour l'avancement des Sciences,* nouv. sér., n° 6, juin 1907, p. 11).

(3) J. LAURENT, *Loc. cit.,* p. 54.

(4) M. LERICHE, *Sur l'âge des « sables à Unios et Térédines » des environs d'Epernay et sur la signification du terme sparnacien* (*Bull. Soc. géol. de France,* 4e sér., t. IV, 1904, p. 816; 1905).

(5) G. DOLLFUS, *Revision des faunes continentales* (*Bull. Carte géol. de France,* n° 110, t. XVI, 1904-1905, p. 4).

G. DOLLFUS. *Critique de la classification de l'Éocène inférieur* (*Ann. Soc. géol. du Nord,* t. XXXIV, 1905, p. 375, 382).

(6) F. PRIEM, *Sur les Poissons de l'Éocène inférieur des environs de Reims* (*Bull. Soc. géol. de France,* 4e série, t. I, 1901, p. 496, *Pl. XI, fig.* 15).

Myliobatidæ. — *Myliobatis striatus* Buckland.
Pristidæ. — *Pristis* sp.

Ce qui caractérise surtout cette faune, c'est la fréquence des Labridés, dont la denture indique, pour ces Poissons éteints, un régime conchyphage et, par suite, des mœurs littorales. Or, c'est à l'époque yprésienne que la famille des Labridés a commencé à s'épanouir : *Labrodon trapezoidalis* et *Egertonia* sp. n'ont encore été rencontrés que dans les sables à Unios et Térédines des environs d'Épernay, c'est-à-dire dans l'Yprésien ; *Phyllodus toliapicus* est une forme de l'Yprésien et du Lutétien. D'autre part, *Physodon secundus* et *Myliobatis striatus* ne remontent pas au delà de l'Yprésien. Enfin, c'est dans ce dernier étage que le genre *Pristis* apparaît pour la première fois. Quant aux Lamnidés des faluns de Pourcy, ils ont une extension verticale relativement grande et ne peuvent servir à déterminer exactement l'âge de cette formation, mais ce que l'on sait de la distribution dans le temps des Labridés, des Carchariidés, des Myliobatidés et des Pristidés est suffisant pour affirmer l'âge yprésien de ces faluns.

La présence de Poissons fluviatiles : *Lepidosteus suessionensis, Amia Barroisi* permet de préciser les conditions dans lesquelles s'est effectué le dépôt des faluns de Pourcy. Elle montre que ce dernier a dû se faire à proximité de l'estuaire d'un fleuve — probablement le même que celui dont dépendent les sables à Unios et Térédines des environs d'Épernay — qui se déversait dans la mer yprésienne après avoir traversé la région jurassique de l'est du Bassin de Paris et la Champagne pouilleuse. J'ai, en effet, reconnu, parmi les fossiles roulés, recueillis à Pourcy, des articles de tiges d'Encrines (*Millericrinus*) de l'Oxfordien et des fragments de Bélemnitelles du Sénonien supérieur. C'est ce fleuve qui a charrié les débris de Mammifères « sparnaciens » (*Coryphodon Oweni* Hébert, *Pachynolophus Vismæi* Pomel) signalés par M. Depéret ([1]) dans les faluns de Pourcy.

La séance est levée à 3 heures trois quarts.

G. D.

([1]) Ch. Depéret, *Loc. cit.*, p. 11-12.